

⑫ 公開特許公報(A)

平2-187401

⑬ Int. Cl.⁵C 08 F 2/38
4/00
C 09 J 4/00

識別記号

MCJ
MEF
JBR

庁内整理番号

8215-4J
7921-4J
8620-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 嫌気硬化性組成物

⑯ 特 願 平1-8066

⑰ 出 願 平1(1989)1月17日

⑱ 発 明 者 春 名 勝 憲 東京都八王子市狭間町1456番地 株式会社スリーボンド内
 ⑲ 発 明 者 大 熊 厚 東京都八王子市狭間町1456番地 株式会社スリーボンド内
 ⑳ 出 願 人 株式会社スリーボンド 東京都八王子市狭間町1456番地

明 細 書

1. 発明の名称

嫌気硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

分子の末端にエチレン性二重結合を有する重合性モノマーと重合開始剤と下記の構造



及び/又はこれらの異性体構造を有するアゾール系化合物を含有してなることを特徴とする嫌気硬化性組成物

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はネジ、ボルト等の接着、固定、嵌め合い部品の固着、フランジ面間の接着、シール、紡造部品に生じる巣孔の充填等に使用する嫌気硬化性組成物に関する。

(従来の技術)

近年、工業製品を製造する生産ラインのスピードアップに対応させるために、重合速度が極めて速い嫌気硬化性組成物の開発が望まれている。そこで、従来、嫌気硬化性組成物の重合速度を早めるためには、スルフィミド類、メルカプタン類、アミン類等の重合促進剤と重合開始剤とを樹脂成分に含有させている。

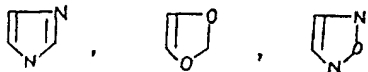
(発明が解決しようとする問題点)

ところで従来の重合促進剤を使用すると、嫌気硬化性組成物の貯蔵安定性を妨げ、しかもこの貯蔵安定性を低下させないように重合開始剤の添加量を調整することは極めて難しく、未だ生産ライン等において十分に適應できる嫌気硬化性樹脂組成物は得られていない。

また、嫌気硬化性組成物は、一般に低温における重合硬化性に劣るため、冬期等の低温環境において使用すると、特に重合硬化特性が劣り、作業現場を暖める必要があり、屋外での作業では重合硬化にかなりの時間を要する。

(問題点を解決するための手段)

上記問題点を解決するため本発明の嫌気硬化性組成物は、分子の末端にエチレン性二重結合を有する重合性モノマーと重合開始剤と重合促進剤として、



及び／又はこれらの異性体構造を有するアゾール系化合物を含有させた。

本発明の組成物に含有される重合性モノマーは、分子の末端に少なくとも一つ以上のエチレン性二重結合を有するもので、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸及びこれらの誘導体等が挙げられる。この重合性モノマーを更に具体的に挙げると、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メ

とができる。

上記の重合性モノマーには嫌気硬化性組成物の粘度の調整、或いはその硬化物の物性を調整する目的で重合性オリゴマーを含有させることができる。この重合性モノマーとしては、例えば、マレート基、フマレート基、アリル基、(メタ)アクリレート基を有する硬化性樹脂、イソシアネート改質アクリルオリゴマー、エポキシ改質アクリルオリゴマー、ポリエステルアクリルオリゴマー、ポリエーテルアクリルオリゴマー等が挙げられ、これらのオリゴマーは単独で若しくは二種以上の混合物として用いることができる。

また、重合性モノマーには、上記のオリゴマーと同様の目的で不飽和ポリエステル樹脂、不飽和アクリル樹脂等の重合性不飽和重合体を含有させることができる。この重合性不飽和重合体は上記の重合性モノマーと合わせて用いることもできる。

本発明に用いられる重合開始剤は、特に限定されるものではなく、従来より嫌気硬化性組成物に

タ)アクリレート等のモノエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキルエステル類；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多価エステル類；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド等；ビニルアクリレート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルスクシネート等のビニルエステル類、ビニルエーテル類；スチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、N-ビニルピロリドン、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、トリアリルイソシアネート、トリアリルホスフェート等のビニル化合物等であり、これらの重合性モノマーは単独で若しくは二種以上の混合物として用いるこ

と用いられているもので、例えば、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類、その他、ケトンパーオキシド類、ジアリルパーオキシド類、パーオキシエステル類等の有機過酸化物等が挙げられる。これらの重合開始剤は単独で或いは二種以上の混合物として用いることができる。また更に、この重合開始剤として、特公昭51-597号に開示されているように、スルフィミド類とメルカプタン類との組合せからなるものも用いることができ、上記重合開始剤と組合せて用いることもできる。

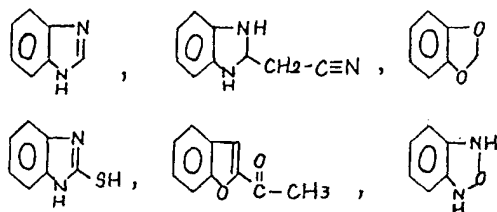
上記の重合開始剤の配合量は、重合性モノマーとオリゴマーとの合計重量100重量部に対して0.01～10重量部である。この場合、0.0

1重量部よりも少ないと重合反応を生じさせるのに不十分であり、10重量部よりも多いと、嫌気硬化性組成物の安定性が低下する。

本発明において用いられる重合促進剤は、アゾール系化合物であって、例えば、



及びこれらの異性体構造を有する化合物である。上記の構造を有するアゾール系化合物のうち、特に好ましくは、



での効果が低下し、また5重量部を越えると嫌気性組成物の保存安定性が悪くなる。

本発明は更に種々の添加剤を使用できる。例えば、保存安定性を得るためには、ベンゾキノン、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のラジカル吸収剤、エチレンジアミン4酢酸又はその2-ナトリウム塩、シュウ酸、アセチルアセトン、o-アミノフェノール等の金属キレート化剤等を添加することもできる。

また、従来使用されているスルフィミド類、メルカプタン類、アミン類等の重合促進剤を添加することもできる。

更に、その他に嫌気硬化性樹脂の性状や硬化物の性質を調整するために、増粘剤、充填剤、可塑剤、着色剤等を必要に応じて使用することができる。

実施例 1

2-ヒドロキシ1-フェノキシ

エチルアクリレート……20 重量部

のように前記アゾール系化合物とベンゼン環との縮合化合物が挙げられる。更に前記アゾール系化合物とベンゼン環との縮合化合物は、一部が他の置換基により置換されていてもよい。具体的には、ベンゼン環に置換される基としては電子供与型の基であればよく例えば、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、等のアルキル基、 $-SCH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 等が挙げられる。また、アゾール環に置換される基としては、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-CH_3$ 、 $-(CH_2)_3CH_3$ 等のアルキル基、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-SCH_3$ 、 $-COOH$ 、 $=O$ 、 $-OC(O)CH_3$ 、 $-NC(O)CH_3$ 、 $-CN$ 、 $-SH$ 等が挙げられる。

これらの重合促進剤の配合割合は、重合性モノマーの重量又は重合性モノマーとオリゴマー及び/又は重合性不飽和重合体との混合物の重量が100重量部に対して0.1～5重量部であり、好ましくは0.5～2重量部である。重合促進剤の配合割合が0.1重量部未満では重合促進剤とし

イソボニルメタクリレート ……20 重量部
ウレタンアクリレート (GMN-U, 共栄社油脂(株))
……40 重量部

2-ヒドロキシエチル

メタクリレート ……20 重量部
エチレンジアミン

4酢酸2Na ……0.02重量部
クメンハイドロ

パーオキサイド ……0.5重量部
n-ドデシルメルカプタン ……0.2重量部

上記の組成及び配合割合からなる混合物に、重合促進剤として第1表の実施例の欄に示す種類及び配合割合のアゾール系化合物を各々添加して実施例1の嫌気硬化性組成物を調整した。次に、この実施例1の嫌気硬化性組成物を用いて、次のとおり硬化時間の測定を行なった。その結果を第2表に示す。

硬化時間の測定:

11組の鉄製ボルト (直径10mm、ピッチ1.

第1表

		重合促進剤種類	添加量 (重量部)
実施例1		2-メルカプト ベンズイミダゾール	1.0
比較例	1	無添加	—
	2	o-ベンゾイック スルフィミド	1.0
	3	1,2,3,4テトラ ハイドロキノリン	1.0
	4	トリエチルアミン	1.0

5mm、JIS2級)及びナットを用い、先ずボルトのねじ部の一部に上記実施例1の組成物を塗布し、続いてナットを螺合し、手で回らなくなるまでの時間(セットタイム)を測定した。測定時の温度は25℃であり、この時のセットタイムを「25℃におけるFe/Feセットタイム」と称する。

比較例1~4

重合促進剤として第1表の比較例の欄に示す種類及び配合割合とする以外は実施例1と同様として嫌気硬化性組成物を調整し、更に実施例1と同様にして硬化時間の測定を行なった。各々の測定結果を第2表に示す。

第2表

		25℃におけるFe /Feセットタイム
実施例1		100sec
比較例	1	24hr以上
	2	120sec
	3	5min
	4	6hr以上

実施例2~10

2-ヒドロキシ1-フェノキシエチルアクリレート

…20重量部

イソボニルメタクリレート

…20重量部

ウレタンアクリレート

(GMN-U, 共栄社油脂(株)製) …40重量部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート …20重量部

エチレンジアミン4酢酸2Na …0.02重量部

オルトベンゾイックスルフィミド …1.0重量部

クメンハイドロパーオキサイド …0.5重量部

n-ドデシルメルカプタン …0.2重量部

上記の組成及び配合割合からなる混合物に、重合促進剤として第3表の実施例の欄に示す種類及び配合割合のアゾール系化合物を各々添加して実施例2~12の嫌気硬化性組成物を調整した。次に、これら実施例2~12の嫌気硬化性組成物を用いて、実施例1と同じ方法で硬化時間の測定を行なうと共に、下記のとりの保存安定性の試験を行なった。各々の結果を第4表に示す。

保存安定性試験：

ポリエチレン製100ml容器に嫌気硬化性組成物70mlを入れ、80℃恒温槽において、JIS-K-3503の試験管(15φ)に上記嫌気硬化性組成物を入れたポリエチレン製容器を液深50mmまで入れ、ゲル化時間を測定した。

第3表

		重合促進剤種類	添加量 (重量部)
実施例	2	ベンゾイミダゾール	0.1
	3	ベンゾイミダゾール	0.5
	4	ベンゾイミダゾール	1.0
	5	ベンゾイミダゾール	2.0
	6	ベンゾイミダゾール	5.0
	7	ベンゾジオキソール	1.0
	8	ナフトイミダゾール	1.0
	9	ベンゾグザン	1.0
	10	1,2,3,4-テトラヒドロキノリン	1.0
		ベンゾジオキソール	1.0

第4表

		25℃におけるFe/Fe セツトタイム(sec)	保存安定性 (hr)
実施例	2	120	2以上
	3	80	2以上
	4	65	2以上
	5	60	2以上
	6	60	1
	7	110	2以上
	8	85	2以上
	9	100	2以上
	10	115	2以上

実施例13

ビスフェノールA型メタクリレート…70重量部
 2-ヒドロキシエチルメタクリレート…30重量部
 オルトベンゾイックスルフィミド…1.0重量部
 クメンハイドロパーオキサイド…0.5重量部
 エチレンジアミン4酢酸・2Na…0.02重量部
 上記の組成及び配合割合からなる混合物に、重合促進剤としてベンゾイミダゾール1.0重量部を添加し、得られた嫌気硬化性組成物を試料Aとし、この試料Aを5組のボルトとナット(試料1～5)の螺合部に塗布し、常温(25℃)及び低温(5℃)下において各々硬化速度試験を行なった。

硬化速度試験の方法は、実施例1に示す寸法(直径10mm, ピッチ1.5mm)で材質が鉄及び亜鉛クロメート製のボルトと鉄製のナットを用い、実施例1と同様にボルトねじ部の一部に上記にて調整した試料Aを塗布し、ナットを螺合する。その螺合時から第5表に示すように、試料Aを塗布

第5表

温度	材 質 ボルト / ナット	試料	10 min	20 min	30 min	60 min	120 min	24 hr
5℃	Fe/Fe	A	142	161	201	210	230	255
		B	0	5	35	64	118	236
5℃	Zn-Cr/Fe	A	3	18	27	71	86	127
		B	0	0	0	5	10	114
25℃	Fe/Fe	A	190	197	195	210	247	241
		B	29	44	123	188	201	249

(単位 kg f · cm)

した5組のボルトとナットについて、各々の経過時間後の破裂トルク(単位kg f · cm)をJ A I 6-1979に準じて測定した。その破裂トルクの測定結果を第5表に示す。なお、第5表の測定値は、5個の試料についての最大トルク値と最小トルク値とを除いた3個の試料について平均値として表す。

比較例5

重合促進剤としてベンゾイミダゾールの代わりに1・2・3・4テトラヒドロキノリン1.0重量部を添加したこと以外は他の成分及び配合割合を実施例13と同一として、比較例にかかる嫌気硬化性組成物を調整し、これを試料Bとし、この試料Bを実施例13と同様に5組のボルトとナットの螺合部に塗布し、常温(25℃)及び低温(5℃)下において各々実施例13と同様な硬化速度試験を行なった。その破裂トルクの測定結果を第5表の測定値は、5個の試料についての最大トルク値と最小トルク値を除いた3個の試料についての平均値として表す。

管理及びワーク管理が容易になる。更に嫌気硬化性組成物の貯蔵安定性が向上し、容易に重合開始剤の選択及びその添加量の調整ができる。

なお、第5表中、「—」は未測定であることを示す。

(発明の効果)

以上説明したように本発明によれば、本発明の嫌気硬化性組成物は硬化速度が著しく速く、生産ラインにおいても十分に適応できる。また、低温時における重合硬化性にも非常に優れ、冬期等の低温環境下においても使用でき、作業環境の温度

手続補正書(自 発)

平成1年2月22日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1.事件の表示

特願平1-8066号

2.発明の名称

嫌気硬化性組成物

3.補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒193 (電話0426-61-1333)

東京都八王子市狭間町1456

株式会社 スリーボンド

代表者 金子 光 治

出 願 人 株式会社 スリーボンド

4.補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

- (1) 明細書第14頁第14行乃至第15行の
「実施例2～12」を「実施例2～10」
と補正する。
- (2) 同書同頁第16行の「実施例2～12」
を「実施例2～10」と補正する。
- (3) 同書第18頁第1行の「実施例13」を
「実施例11」と補正する。

以上